

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-18001

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.	C11B 9/00
	A23G 3/00
	A23L 1/221
	A23L 2/44
	A23L 2/38
	// A61K 7/00
	A61K 7/16
	A61K 7/24
	A61K 7/26
	A61K 7/48

(21)Application number : 2000-380387

(71)Applicant : OGAWA & CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.2000

(72)Inventor : UENO TOSHIO
MURANISHI SHUICHI
KIYOHARA SUSUMU
MASUDA HIDEKI

(54) INHIBITOR AND METHOD FOR INHIBITING AGAINST GENERATION OF DETERIORATION ODOR OF CITRAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inhibitor against deterioration odor derived from citral, having high safety, not affecting the flavor characteristic of a product since citral is gradually reduced in each stage of production, distribution, storing, etc., of a citral-containing product, is further oxidized to generate an extremely strong deterioration odor by p-methylacetophenone, etc., and to provide a method for controlling a deterioration odor.

SOLUTION: Generation of deterioration odor of citral or citral-containing product can be controlled by adding 1-500 ppm of a citral deterioration odor generation inhibitor composed of at least one or more kinds selected from the group consisting of each extract extracted from *Choenomeles sinensis*, *Mangifera indica* L., *Garcinia mangostana*, *Terminalia chebula* Retz., *Punica granatum* L. or *Theobroma cacao* L. with a solvent, epicatechin, epicatechin gallate, epigallocatechin gallate, enzyme-treated rutin, quercetin, ferulic acid, caffeic acid, rosmarinic acid, syringic acid or gallic acid to citral or a citral-containing product.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-180081
(P2002-180081A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 B	9/00	C 1 1 B 9/00	Z 4 B 0 1 4
A 2 3 G	3/00	A 2 3 G 3/00	4 B 0 1 7
A 2 3 L	1/221	A 2 3 L 1/221	Z 4 B 0 4 7
	2/44	2/38	P 4 C 0 8 3
	2/38	A 6 1 K 7/00	K 4 H 0 5 9
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-380387 (P2000-380387)

(22) 出願日 平成12年12月14日 (2000. 12. 14)

(71) 出願人 591011410

小川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目1番11号

(72) 発明者 植野 寿夫

東京都豊島区西巣鴨一丁目15-19

(72) 発明者 村西 修一

岡山県赤磐郡熊山町野間204

(72) 発明者 清原 進

千葉県浦安市富士見4-11-32 208号

(72) 発明者 増田 秀樹

東京都中央区日本橋箱崎町19番35-702号

(74) 代理人 100091731

弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シトラールの劣化臭生成抑制剤および劣化臭生成抑制方法

(57) 【要約】

【課題】 シトラール含有製品の製造、流通、保管等の各段階でシトラールは徐々に減少し、さらには酸化されてp-メチルアセトフェノン等による非常に強い劣化臭を生じる。従って、本発明の課題は、安全性が高く、しかも製品本来の香味に影響を与えることのないシトラール由来の劣化臭生成抑制剤及び劣化臭生成抑制方法を提供することにある。

【解決手段】 カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された各抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリンガ酸または没食子酸からなる群より選ばれる少なくとも1種以上からなるシトラール劣化臭生成抑制剤をシトラールまたはシトラール含有製品に1~500ppm添加することにより、シトラールまたはシトラール含有製品の劣化臭の生成を抑制することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された各抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリング酸および没食子酸からなる群より選ばれる少なくとも1種以上からなることを特徴とするシトラールの劣化臭生成抑制剤。

【請求項2】 劣化臭がp-メチルアセトフェノンによる劣化臭である請求項1記載の劣化臭生成抑制剤。

【請求項3】 請求項1または2記載の劣化臭生成抑制剤をシトラールまたはシトラール含有製品に1～50.0 ppm添加することを特徴とするシトラールまたはシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法。

【請求項4】 シトラール含有製品が、シトラス系香料であることを特徴とする請求項3記載の劣化臭生成抑制方法。

【請求項5】 シトラール含有製品が、シトラス系飲料またはシトラス系菓子類であることを特徴とする請求項3記載の劣化臭生成抑制方法。

【請求項6】 シトラール含有製品が、シトラス系香粧品であることを特徴とする請求項3記載の劣化臭生成抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シトラールの劣化臭生成抑制剤に関する。さらに本発明は、シトラールまたはシトラールを含有する製品の劣化臭生成抑制方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シトラールはレモン様の特徴的な香りを有する重要な香気成分であるが、加熱によりもしくは経時的に減少し劣化臭が生成することが知られている〔Peter Schieberle, Herbert Ehrmeier and Werner Grosch: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 187, 35-39(1988)、Peter Schieberle and Werner Grosch: J. Agric. Food Chem., 36, 797-800(1988)〕。特に酸性条件下ではシトラール含有製品中のシトラールは、製造、流通、保管の各段階で減少し、環化、水和、異性化等の反応によりその構造が変化し、その結果フレッシュ感の低下を引き起こす。さらにはシトラール由来の生成物の酸化反応により非常に強い劣化臭を有するp-メチルアセトフェノンが生成することにより著しい製品の品質低下を招く。従来、シトラールに由来する種々の劣化臭に関して、その発生防止の目的でイソアスコルビン酸等の酸化防止剤の添加〔Val E. Peacock and David W. Kuneman: J. Agric. Food Chem., 33, 330-335(1985)〕等様々な試みがなされたが、p-メチルアセトフェノンの生成抑制に関しては有効な方法は見出されていない。

【0003】 そこで加熱により若しくは経時的に生成す

るシトラールの劣化臭、特にp-メチルアセトフェノンに対して強い生成抑制効果を有し、安全で安価なシトラールの劣化臭生成抑制剤もしくは劣化臭生成抑制方法が要望されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はシトラール含有製品の製造、流通、保管等の各段階で、加熱によりもしくは経時的に生成するシトラール由来の劣化臭、特にp-メチルアセトフェノンによる劣化臭の生成を抑制でき、また安全性が高く、しかも最終製品本来の香味に影響を与えることのない劣化臭の生成抑制剤および生成抑制方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、加熱によるシトラールの劣化臭生成について詳細に検討した結果、カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された各抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリング酸、没食子酸からなる群より選ばれる少なくとも1種以上からなる成分を、シトラールまたはシトラール含有製品に添加することにより、非常に強い劣化臭原因物質であるp-メチルアセトフェノンの生成抑制に顕著な効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 従って本発明は、カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された各抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリング酸または没食子酸からなる群より選ばれる少なくとも1種以上からなることを特徴とするシトラールの劣化臭生成抑制剤である。さらに本発明は該劣化臭生成抑制剤をシトラールまたはシトラール含有製品に1～50.0 ppm配合することを特徴とするシトラールまたはシトラール含有製品の劣化臭生成抑制方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】 シトラール由来の非常に強い劣化臭原因物質であるp-メチルアセトフェノンの生成抑制剤としては人体への安全性の観点から、従来より食品や漢方薬に使用されている植物関連の天然物に由来するものが好ましく、こうした条件を満たすものとして、カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された各抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリング酸および没食子酸があげられる。エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリング酸およ

び没食子酸はそれ自体既知の物であり、試薬もしくは市販品として入手可能である。これらは精製品でも未精製品でもよく、またこれらの成分を産生する植物、動物、微生物等天然物より得られた粗生成物であってもかまわないし、さらにこれらの成分を含有する抽出物であってもよい。カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラ *

カリン (学名: *Choenomeles sinensis*(Thouin) Koehne)

マンゴー (学名: *Mangifera indica* L.)

マンゴスチン (学名: *Garcinia mangostana*)

ミロバラ (学名: *Terminalia chebula* Retz.)

ザクロ (学名: *Punica granatum* L.)

カカオ (学名: *Theobroma cacao* L.)

【0009】上記の植物について、根、茎(枝幹)、葉、果実を原材料として後述の抽出処理に付される。カリン、ザクロ、マンゴスチンおよびカカオについては果皮、マンゴーについては種子、ミロバラは果実を使用することが好ましい。以下にカリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラ、ザクロおよびカカオからの抽出物の材料と抽出法の一例を挙げるが、本発明に適用される抽出法は、下記の例に限定されるものではない。

【0010】抽出処理に使用する溶媒は、水又は極性有機溶媒であり、有機溶媒は含水物であっても良い。極性有機溶媒としては、アルコール、アセトン、酢酸エチル等が例示される。中でも人体への安全性と取扱性の観点から水またはエタノール、プロパノール、ブタノールのような炭素数2~4の脂肪族アルコールが望ましい。特に水またはエタノールまたはこれらの混合物が望ましい。抽出に用いる溶媒の量は任意に選択できるが、一般には上記原材料1重量部に対し溶媒量2~100重量部、好ましくは5~20重量部を使用する。抽出の前処理としてヘキサン等の非極性有機溶媒であらかじめ脱脂処理をし、後の抽出処理時に余分な脂質が抽出されるのを防止してもよい。またこの脱脂処理で結果的に脱臭等の精製ができる場合がある。また脱臭の目的で抽出前に水蒸気蒸留処理を施してもよい。

【0011】抽出処理方法としては、原材料の種類、量等により種々の方法を採用することができる。例えば前記各種天然物を粉碎したものを溶媒中に入れ、浸漬法又は加熱還流法で抽出することができる。なお浸漬法による場合は加熱条件下、室温又は冷却条件下のいずれであってもよい。ついで、溶媒不溶物を除去して抽出液を得るが、不溶物除去方法としては遠心分離、濾過、圧搾等の各種の固液分離手段を用いることができる。

【0012】得られた抽出液はそのままでもシト랄劣化臭生成抑制剤として使用できるが、例えば水、エタノール、グリセリン、トリエチルシトレート、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等の液体希釈剤で適宜希釈して使用してもよい。またはデキストリン、シュクロース、ペクチン、キチン等を加えることもできる。これらをさらに濃縮してペースト状の抽出エキス

*ン、ザクロ、カカオの抽出物については以下にさらに詳しく説明するが、対応する植物から抽出しても良いし、市販品としても購入可能である。

【0008】カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラ、ザクロ、カカオについては以下の種が挙げられるがこれに限定されるものではない。

としても、また凍結乾燥又は加熱乾燥などの処理を行い粉末として使用してもよい。また超臨界抽出による抽出、分画、または脱臭処理したものも使用可能である。

【0013】上記方法で得られた抽出物は、そのままシト랄含有製品に配合することができるが、さらに、脱色、脱臭等の精製処理をすることができる。精製処理には活性炭や多孔性のスチレンージビニルベンゼン共重合体からなる合成樹脂吸着剤などが使用できる。精製用の合成樹脂吸着剤としては例えば三菱化学株式会社製「ダイヤイオンHP-20(商品名)」やオルガノ株式会社製「アンバーライトXAD-2(商品名)」などが使用できる。

【0014】劣化臭生成抑制剤製剤の調製

シト랄の劣化臭生成抑制剤は、上記のようにして得られた抽出物若しくは上述の単品化合物を原材料として例えば以下のように製剤化される。一般的には各種成分を組み合わせて、例えば水、アルコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリエチルシトレート等の(混合)溶剤、例えば、水/エタノール、水/エタノール/グリセリン、水/グリセリン等の混合溶剤に適当な濃度で溶解させて液剤とする。また、各種成分の溶液に賦形剤(例えばデキストリン等)、乳化剤等を添加し噴霧乾燥によりパウダー状にすることも可能であり、用途に応じて種々の剤形を採用することができる。また、食品への適用に当たっては、種々の食品原料および各種食品添加物(例えば、香料、調味料、酸味料等)に適当な濃度となるように混ぜ込んで使用してもよい。

【0015】用法

本発明のシト랄の劣化臭生成抑制剤または劣化臭生成抑制方法を適用しうる製品としては、特に限定はしないが、例えば、食品では店頭陳列される場合が多い炭酸飲料、果汁、果汁飲料、乳性飲料、茶飲料等のシトラス飲料、シト랄含有のヨーグルト、プリン、ゼリー、アイスクリーム等の冷菓、キャンディー、水飴、ガム等の菓子等、食品素材、フレーバー等の食品添加物、各種シトラス風味のドレッシング等が挙げられる。食品以外では、シト랄を含有する香水、化粧品、洗口剤、歯

磨、洗剤、石鹸、シャンプー、リンス、入浴剤、芳香剤等の香粧品が挙げられる。

【0016】本発明の劣化臭生成抑制剤はシトラール含有製品の加工段階で適宜添加することができる。カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオの抽出物の添加量については特に制限はなく、使用する劣化臭生成抑制剤の成分の純度、あるいは添加対象の種類により異なるが、一般的に1~500ppmの添加量が適当である。対象製品が食品の場合には本来の香味にほとんど影響を及ぼさないという観点からは、1~100ppm、特に3~50ppmが好ましい。エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリンガ酸または没食子酸の使用量についても特に制限はなく、使用する劣化臭生成抑制剤の成分の純度、あるいは添加対象の製品の種類により異なるが、純度の高いものでは1~500ppmが適当である。1~100ppmの範囲が好ましい。劣化臭生成抑制剤を2種類以上混合する場合の割合は特に限定されるものではない。混合した抑制剤の添加量については、使用する劣化防止剤の成分の純度、あるいは添加対象の製品の種類により異なるが、純度の高いものでは、1~500ppmが適当である。1~100ppmの範囲が好ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(1) 抽出物

抽出物は以下のとおり調製した。

【0018】〔抽出例1〕乾燥したカリン果皮100gを粉砕し50重量%エタノール水溶液1000gを加え、1時間加熱還流抽出した。不溶物を濾過により除去した後、濾液を10gの活性炭にて脱色した。濾過により活性炭を除去後、濾液を150gまで減圧で濃縮した。この濃縮液50gを多孔性合成吸着剤（ダイヤイオンHP-20）100mlに吸着させた。水1Lで洗浄後、50重量%エタノール1Lで溶出させた。溶出液を減圧濃縮後、凍結乾燥し淡黄色の粉末8g（以下「カリン抽出物」と呼ぶ）を得た。物性は以下の通りであった。

a) 紫外線吸収スペクトルは図1に示すとおりである（測定濃度：10ppm、希釈溶剤：pH3.0クエン酸緩衝液）。

λ_{\max} : 237, 230nm

b) 溶解性：水に可溶、50重量%エタノールに易溶、エタノールに難溶

【0019】〔抽出例2〕マンゴー果実10個から果肉を取り除き、果実種子（核）419gを得た。果実種子から殻と種子皮を取り除き、種子仁216gを得た。種

子仁を粉砕機により粉砕し、粉砕物207gを得た。粉砕物に50重量%エタノール水溶液414gを加え1時間加熱還流抽出した。不溶物を濾過により除去した後、濾液を濃縮、凍結乾燥し淡黄色の粉末（以下「マンゴー抽出物」と呼ぶ）26.2gを得た。この抽出物の物性は以下の通りであった。

a) 紫外線吸収スペクトルは図2に示すとおりである（測定濃度：10ppm、希釈溶剤：pH3.0クエン酸緩衝液）。

λ_{\max} : 276nm

b) 溶解性：水に易溶、50重量%エタノールに易溶、エタノールに難溶

【0020】〔抽出例3〕粉砕したマンゴスチン果皮100gに50重量%エタノール水溶液1000gを加え1時間加熱還流して抽出した。不溶物を濾過により除去した後、濾液を濃縮、凍結乾燥し赤褐色の粉末（以下「マンゴスチン抽出物」と呼ぶ）を20.4g得た。この抽出物の物性は以下の通りであった。

a) 紫外線吸収スペクトルは図3に示すとおりである（測定濃度：20ppm、希釈溶剤：50重量%エタノール）。

λ_{\max} : 319nm。

b) 溶解性：水に易溶、50重量%エタノールに易溶、エタノールに難溶。

【0021】〔抽出例4〕乾燥したミロバランの果実20gを200gの50重量%エタノール水溶液で2時間加熱還流抽出後、不溶物を濾過した。濾液を減圧で濃縮した後、凍結乾燥し淡褐色の粉末2.2g（以下「ミロバラン抽出物」と呼ぶ）を得た。この抽出物の物性は以下の通りであった。

a) 紫外線吸収スペクトルは図4に示すとおりである（測定濃度：10ppm、希釈溶剤：pH3.0クエン酸緩衝液）。

λ_{\max} : 369, 266nm

b) 溶解性：水に易溶、50重量%エタノールに易溶、エタノールに難溶

【0022】〔抽出例5〕乾燥したザクロ果皮100gを粉砕し水1kgを加え、加熱還流抽出した。不溶物を濾過により除去した後、濾液を5gの活性炭にて脱色した。濾過により活性炭を除去後、続いて凍結乾燥し、淡黄色の粉末35gを得た。この粉末10gを水に溶かし、多孔性合成吸着剤（ダイヤイオンHP-20）100mlに吸着させた。水1Lで洗浄後、50重量%エタノール1Lを使用し溶出させた。溶出液を減圧濃縮後、凍結乾燥し淡黄色の粉末7g（以下「ザクロ抽出物」と呼ぶ）を得た。物性は以下の通りであった。

a) 紫外線吸収スペクトルは図5に示すとおりである（測定濃度：10ppm、希釈溶剤：pH3.0クエン酸緩衝液）。

λ_{\max} : 379, 258nm

b) 溶解性：水に可溶、50重量%エタノールに易溶、エタノールに難溶

【0023】〔抽出例6〕乾燥したカカオ果皮（カカオポット）50gを粉碎し、50重量%エタノール水溶液500gを加え1時間、加熱還流抽出した。不溶物を濾過により除去した後、濾液を150gまで減圧下濃縮後、不溶物をセライトろ過した。ろ液を多孔性樹脂であるHP20に通した後、蒸留水500mlで洗浄した。次に50重量%エタノール1Lで溶出し、減圧下で濃縮後、凍結乾燥すると淡褐色粉末4g（以下「カカオ抽出物」と呼ぶ）を得た。物性は以下の通りであった。

a) 紫外線吸収スペクトルは図6に示すとおりである（測定濃度：20ppm、希釈溶剤：50重量%エタノール）。

λ_{\max} ：280nm。

b) 溶解性：水に可溶、50重量%エタノールに易溶、エタノールに難溶。

【0024】実施例および試験例において単品試薬として以下のものを使用した。

1) エピカテキン：栗田工業社製「（一）－エピカテキン（商品名）」を使用した。

2) エピカテキンガラート：栗田工業社製「（一）－エピカテキンガラート（商品名）」を使用した。

3) エピガロカテキンガラート：栗田工業社製「（一）－エピガロカテキンガラート（商品名）」を使用した。

4) 酵素処理ルチン

東洋精糖（株）製の α -グルコシルルチン（酵素処理ルチン）、商品名「 α グルチンPS」（以下、 α グルチンPSと略す）を使用した。

5) クエルセチン

ナカライテスク（株）製のクエルセチンを使用した。

6) フェルラ酸

ナカライテスク（株）製のフェルラ酸を使用した。

7) カフェー酸

ナカライテスク（株）製のカフェー酸を使用した。

8) ロズマリン酸

EXTRASYNTHESIS社製ロズマリン酸を使用した。

9) シリンガ酸

ナカライテスク（株）のシリンガ酸を使用した。

10) 没食子酸

ナカライテスク（株）の没食子酸を使用した。

【0025】上記シトラールの劣化臭生成抑制剤をレモンモデル飲料に添加し、p-メチルアセトフェノンの生成抑制効果を評価した。

〔試験例1〕1/10Mクエン酸－1/5Mリン酸水素二ナトリウムで調整したpH3.0の緩衝溶液に、蔗糖5%、シトラール10ppm添加し酸性シトラール溶液を調整した。この溶液に各種劣化臭生成抑制剤を60ppm添加し、100ml容量のガラスバイアル（テフロン（登録商標）キャップ付き）に各100g詰めた。それぞれのバイアルを恒温層中40℃にて14日間保管した。各酸性シトラール溶液をジクロロメタンで抽出後、ガスクロマトグラフィーにてp-メチルアセトフェノン量を測定した。表1にp-メチルアセトフェノンの生成量を相対値（無添加保管品でのp-メチルアセトフェノンの生成量を100%とした）で示す。

【0026】

【表1】

表1 p-メチルアセトフェノンの生成量

劣化臭生成抑制剤または酸化防止剤	p-メチルアセトフェノン 生成量 (%)
無添加冷蔵保管品	0
無添加40℃保管品	100.0
カリン抽出物添加40℃保管品	35.2
マンゴー抽出物添加40℃保管品	30.1
マンゴスチン抽出物添加40℃保管品	68.8
ミロバラン抽出物添加40℃保管品	40.6
ザクロ抽出物添加40℃保管品	23.5
カカオ抽出物添加40℃保管品	29.2
エピカテキン (EC) 添加40℃保管品	39.4
エピカテキンガラート (Ecg) 添加40℃保管品	37.2
エピガロカテキンガラート (EGCg) 添加40℃ 保管品	43.4
α -グルコシルルチン (α -GルチンPS) 添加40℃保管品	73.0
ケルセチン添加40℃保管品	42.0
フェルラ酸添加40℃保管品	75.2
カフェー酸添加40℃保管品	68.6
ロズマリン酸添加40℃保管品	66.4
シリンガ酸添加40℃保管品	44.2
没食子酸添加40℃保管品	61.9
ルチン添加40℃保管品 (ナカライテスク)	104.0
クロロゲン酸添加40℃保管品 (和光純薬工業)	100.9
プロトカテキュ酸添加40℃保管品 (ナカライ テスク)	86.7
L-アスコルビン酸添加40℃保管品 (ナカラ イテスク)	96.9
D-イソアスコルビン酸添加40℃保管品 (ナ カライテスク)	88.1
6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-ca rboxylic acid (東京化成)	246.5

【0027】表1により、カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された各抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、酵素処理ルチン、ケルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、シリンガ酸または没食子酸を添加することにより、無添加および他の強い酸化防止剤であるルチン、クロロゲン酸、プロトカテキュ酸、L-アスコルビン酸、D-イソアスコルビン酸、6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid添加品に比較し、p-メチルアセトフェノンの生成を強く抑制したことが明らかである。

【0028】〔試験例2〕 レモン飲料
砂糖50g、クエン酸1g、シトラールを含有するレモン香料2gおよび各種劣化臭生成抑制剤の1%溶液2gに精製水を添加し全量1000gに調整した。この溶液を70℃にて10分間殺菌後、缶につめレモン飲料を作成した。40℃にて7日間、恒温層中で保管した。習熟

したパネル10名を選んで官能評価を行った。そしてこの場合、劣化していない対照レモン飲料としては劣化臭生成抑制剤を添加していない冷蔵保管品を使用した（評価点：0）。また、劣化が一番大きい対照レモン飲料としては、劣化臭生成抑制剤を添加していない40℃、7日間保管品を使用し（評価点：4）、各種添加サンプルの香味の劣化度合いを相対評価した。その結果は表2のとおりである。なお、表2中の評価の点数は以下の基準で採点した各パネルの平均点である。

（採点基準）

異味、異臭^{*}を非常に強く感じる：4点
異味、異臭^{*}を強く感じる：3点
異味、異臭^{*}を感じる：2点
異味、異臭^{*}を若干感じる：1点
異味、異臭^{*}を感じない：0点

* p-メチルアセトフェノン様（薬品臭）の異臭

【0029】

【表2】

表2 レモン飲料の加熱試験の評価結果

劣化臭生成抑制剤または酸化防止剤	官能評価平均点
無添加冷蔵保管品	0
無添加40℃保管品	4
カリン抽出物添加40℃保管品	1.4
マンゴー抽出物添加40℃保管品	1.2
マンゴスチン抽出物添加40℃保管品	1.8
ミロバラン抽出物添加40℃保管品	2.0
ザクロ抽出物添加40℃保管品	1.4
カカオ抽出物添加40℃保管品	1.2
エピカテキン (EC) 添加40℃保管品	1.3
エピカテキンガラート (Ecg) 添加40℃保管品	1.4
エピガロカテキンガラート (EGCg) 添加40℃保管品	1.0
ケルセチン添加40℃保管品	1.8
ルチン添加40℃保管品	3.8
クロロゲン酸添加40℃保管品	3.6
Ｌ-アスコルビン酸添加40℃保管品	3.7

【0030】表2から明らかなように、カリン抽出物、マンゴー抽出物、マンゴスチン抽出物、ミロバラン抽出物、ザクロ抽出物、カカオ抽出物、エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート、ケルセチンおよびカフェー酸添加品は劣化臭の生成を強く抑制した。一方ルチン、クロロゲン酸、フェルラ酸、Ｌ-アスコルビン酸は強い酸化防止剤にも関わらず、劣化臭 *

* (p-メチルアセトフェノン様) の生成抑制効果はほとんど認められなかった。

【0031】〔試験例3〕 弱酸性リンス用モデルベース (pH 2.95)

下記の処方により弱酸性リンス用モデルベースを作成した。

メチルパラベン	0.1 g
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.3 g
95%エタノール	1.0 g
クエン酸	2.0 g
クエン酸ソーダ	0.9 g
精製水	95.7 g

上記モデルベース100gにレモン香料0.5gおよび1%エピガロカテキンガラート溶液を2g添加し、40℃にて14日間、恒温層中で保管した(同様に他の劣化臭生成抑制剤および酸化防止剤を同濃度添加し、弱酸性リンス用モデルベースを作成した)。習熟したパネル10名を選んで官能評価を行った。そしてこの場合、劣化していない対照品としては劣化臭生成抑制剤を添加していない香料入りモデルベース冷蔵保管品を使用した(評価点:0)。また、劣化が一番大きい対照品としては、劣化臭生成抑制剤を添加していない40℃、14日間保管香料入りモデルベースを使用し(評価点:4)、各種抑制剤を添加した香料入りモデルベースの劣化度合いを

相対評価した。その結果は表3のとおりである。なお、表3中の評価の点数は以下の基準で採点した各パネルの平均点である。

(採点基準)

異臭 [*] を非常に強く感じる	: 4点
異臭 [*] を強く感じる	: 3点
異臭 [*] を感じる	: 2点
異臭 [*] を若干感じる	: 1点
異臭 [*] を感じない	: 0点

* p-メチルアセトフェノン(薬品様)の異臭

【0032】

【表3】

表3 シャンプーの加熱試験の評価結果

劣化臭生成抑制剤または酸化防止剤	官能評価平均点
無添加冷蔵保管品	0
無添加40℃保管品	4
カリン抽出物添加40℃保管品	1.7
マンゴー抽出物添加40℃保管品	1.4
ザクロ抽出物添加40℃保管品	0.8
カカオ抽出物添加40℃保管品	1.0
エピガロカテキンガレート (EGCg) 添加40℃保管品	0.8
シリンガ酸添加40℃保管品	1.5
ルチン添加40℃保管品	3.8
クロロゲン酸添加40℃保管品	3.7
L-アスコルビン酸添加40℃保管品	3.5

【0033】表3から明らかなように、カリン抽出物、マンゴー抽出物、ザクロ抽出物、カカオ抽出物、エピガロカテキンガレートおよびシリンガ酸添加品は劣化臭の生成を強く抑制した。一方ルチン、クロロゲン酸、L-アスコルビン酸は強い酸化防止剤に関わらず、劣化臭生成抑制効果はほとんど認められなかった。

【0034】〔実施例1〕カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロ、カカオの各抽出物の実施例（殺菌乳酸菌飲料）

発酵乳原液20gに蒸留水80gを加えて希釈した。レモン香料0.1gおよびカリン抽出物の1%溶液を0.3g添加し、ガラス容器に充填後、殺菌（70℃、10分間）し殺菌乳酸菌飲料を調製した。マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロ、カカオ抽出物についても同様に1%溶液を0.3g添加して乳酸菌飲料を調製した。

【0035】〔実施例2〕エピカテキンガレート、酵素処理ルチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、没食子酸の実施例（ヨーグルト飲料）

牛乳94g、脱脂粉乳6gを混合後、殺菌（90～95℃、5分間）した。48℃に冷却した後、スターターを接種した。これを40℃で4時間発酵させた。冷却後、5℃にて保存しヨーグルトベースとした。一方、糖液は上白糖20g、ペクチン1g、水79gを混合後、90～95℃で5分間過熱し、ホットパック充填したものを使用した。上記ヨーグルトベース60g、糖液40g、*40

*シトラス香料0.1g、1%エピカテキンガレート溶液0.3gを混合し、ホモミキサー処理しヨーグルト飲料を調製した。同様に酵素処理ルチン、フェルラ酸、カフェー酸、ロズマリン酸、没食子酸についても1%溶液を添加しヨーグルト飲料を調製した。

20 【0036】〔実施例3〕カカオ抽出物、エピカテキン、クエルセチン、フェルラ酸、シリンガ酸の実施例（洗口剤）

以下の処方により洗口剤を作成した。

エタノール	15.00g
グリセリン	10.00g
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	2.00g
サッカリンナトリウム	0.15g
安息香酸ナトリウム	0.05g
香料（シト랄含有品）	0.30g
リン酸二水素ナトリウム	0.10g
着色剤	0.20g
カカオ抽出物の1%溶液	0.05g
精製水	72.15g

カカオ抽出物の場合と同様にエピカテキン、クエルセチン、フェルラ酸、シリンガ酸入りの洗口剤を作成した。

【0037】〔実施例4〕カリン抽出物、ミロバラン抽出物、エピガロカテキンガレート、酵素処理ルチン、カフェー酸の実施例（化粧水）

以下の処方により化粧水を調製した。

1,3-ブチレングリコール	60.0g
グリセリン	40.0g
オレイルアルコール	1.0g
POE（20）ソルビタンモノラウリン酸エステル	5.0g
POE（15）ラウリルアルコールエーテル	5.0g
95%エタノール	100.0g
香料（シト랄含有品）	2.0g
メチルパラベン	1.0g
クチナシ黄色素	0.1g
カリン抽出物精製品の1%溶液	4.0g

カリン抽出物の場合と同様にしてミロバラン抽出物、エビガロカテキンガレート、酵素処理ルチン、カフェー酸入り化粧水を作成した。

【0038】

【発明の効果】本発明のシトラール劣化臭生成抑制剤をシトラールまたはシトラール含有製品に使用することにより、経時変化もしくは加熱によるシトラール由来の劣化臭生成を効果的に抑制することができる。従って本発明のシトラール劣化臭生成抑制剤の使用により、シトラール含有製品中の製造、流通、保管の各段階で徐々に進行する劣化臭の生成を効果的に抑制し、フレッシュ感を維持することにより、安価かつ長期間安定に製品の品質を維持することができる。

*

*【図面の簡単な説明】

【図1】抽出例1におけるカリン抽出物の紫外線吸収スペクトル図である。

【図2】抽出例2におけるマンゴー抽出物の紫外線吸収スペクトル図である。

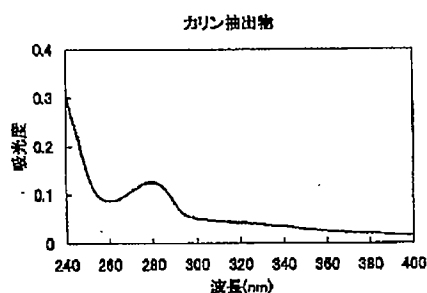
【図3】抽出例3におけるミロバラン抽出物の紫外線吸収スペクトル図である。

【図4】抽出例4におけるマンゴスチン抽出物の紫外線吸収スペクトル図である。

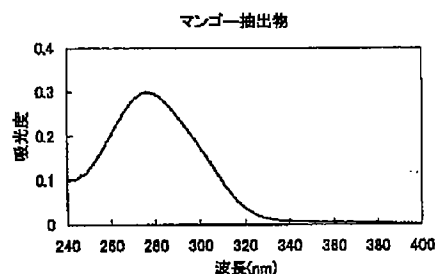
【図5】抽出例5におけるザクロ抽出物の紫外線吸収スペクトル図である。

【図6】抽出例6におけるカカオ抽出物の紫外線吸収スペクトル図である。

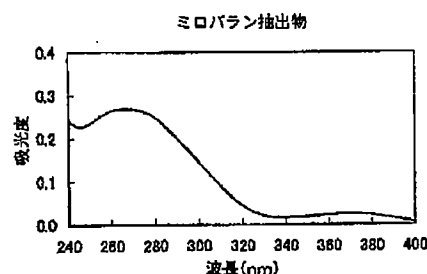
【図1】



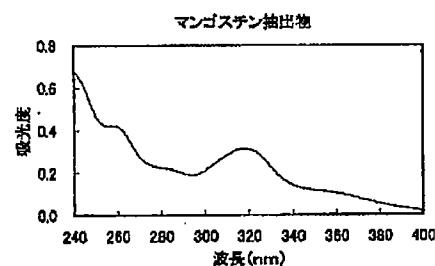
【図2】



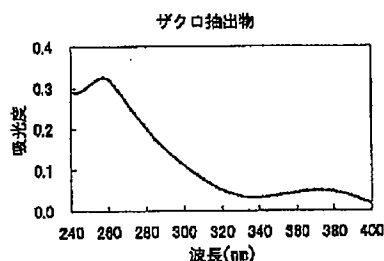
【図3】



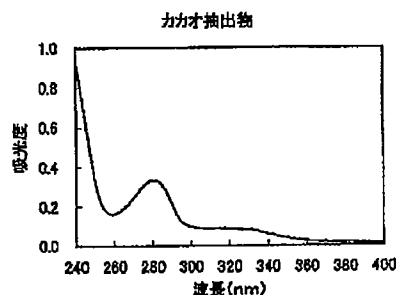
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// A 6 1 K 7/00

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

ターム(参考)

D
C
F

7/16

7/16

7/24

7/24

7/26

7/26

7/48

7/48

A 2 3 L 2/00

P

F ターム(参考) 4B014 GK10 GL03 GL04
 4B017 LC10 LG01 LG08 LK06 LK08
 LK18 LL07
 4B047 LB09 LF07 LF09 LG05 LG06
 LG08 LG12 LG38 LG40
 4C083 AA111 AA112 AB282 AC082
 AC102 AC182 AC311 AC312
 AC432 AC442 AC482 AC841
 AC842 AC862 BB41 CC04
 CC41 DD27 EE18 EE34 EE50
 4H059 BA17 BA19 BA27 BA35 BB04
 BB06 BB14 BB15 BB18 BB22
 BB45 BC44 CA11 DA09 EA01